

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**

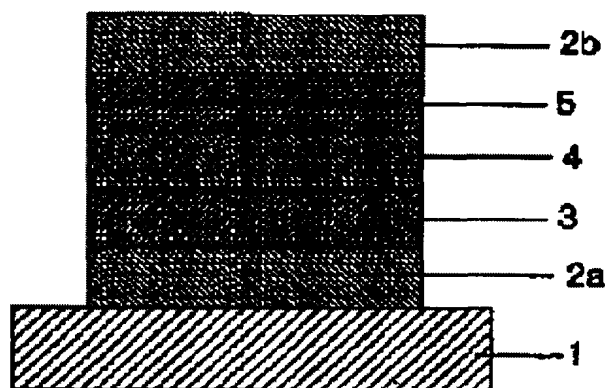
**Patent number:** JP7142169  
**Publication date:** 1995-06-02  
**Inventor:** SATO YOSHIHARU  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
- international: **H05B33/12; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26; H05B33/12; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26; (IPC1-7): H05B33/14; H05B33/22**  
- european:  
**Application number:** JP19930285218 19931115  
**Priority number(s):** JP19930285218 19931115

Report a data error here

**Abstract of JP7142169**

**PURPOSE:** To maintain the stable white luminescence characteristic over a long period by laminating a blue luminescence layer and a green luminescence layer in sequence from a positive hole transportation layer side on an organic luminescence layer, and providing a region containing a red fluorescent dye on the green luminescence layer.

**CONSTITUTION:** Conducting layers 2a, 2b and a positive hole transportation layer 3 are provided on a substrate 1, and an organic blue luminescence layer 4 is provided on the layer 3. The layer 4 is made of a compound capable of efficiently transporting the electrons implanted from a cathode in the direction of the layer 3 between electrodes applied with the electric field. The compound having high electron implantation efficiency from the layer 2b and capable of efficiently transporting the implanted electrons is used for the layer 4. An organic green luminescence layer 5 is provided on the layer 4, and a compound having high electron implantation efficiency from the layer 2b and capable of efficiently transporting the implanted electrons is used for the layer 5 like the material used for the layer 4. A region containing a red fluorescent dye is provided on the layer 5.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-142169

(43) 公開日 平成7年(1995)6月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H05B 33/14

33/22

識別記号

F I

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願平5-285218

(22) 出願日 平成5年(1993)11月15日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

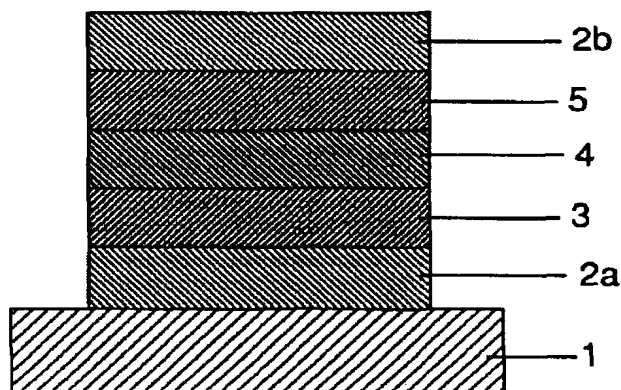
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 基板1上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層3及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、有機発光層は正孔輸送層3側から青色発光層4、緑色発光層5を順に積層してなり、かつ、緑色発光層5は赤色蛍光色素を含有する領域を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【効果】 長期間安定した白色発光特性を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、有機発光層は正孔輸送層側から青色発光層、緑色発光層を順に積層してなり、かつ、緑色発光層は赤色蛍光色素を含有する領域を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】 青色発光層が青色蛍光色素を含有する請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】 緑色発光層が緑色蛍光色素を含有する請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 陽極又は陰極の少なくとも一方が光透過性であり、該光透過性電極の正孔輸送層又は有機発光層が形成されていない側の面にカラーフィルター層を設けた請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】 同一基板上にアクティブマトリクス回路が設けてあることを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料の II-VI 族化合物半導体である ZnS、CaS、SrS 等に、発光中心である Mn や希土類元素 (Eu、Ce、Tb、Sm 等) をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した EL 素子は、

- 1) 交流駆動が必要 (50~1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い (~200V)、
  - 3) フルカラー化が困難 (特に青色が問題)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いた EL 素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア一注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる有機正孔輸送層と 8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987 年参照) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。

【0004】有機電界発光素子への大きな期待として、フルカラー表示素子への応用が挙げられる。有機電界発光素子を用いてフルカラー表示を行うには、2つの方法

が考えられる。一つは、青色、緑色、赤色の各発光部を平面状に配置する方法である。有機発光部をこのように配列する方法として、蒸着マスクで行うことが開示されているが (特開平 3-187192 号公報参照)、この方法では微細な配列パターンを形成したり、多数の表示部分をパターンニングすることが困難である。フォトリソグラフィによるパターンニングも考えられるが、有機電界発光素子に用いられる正孔輸送材料や発光材料が有機溶媒に可溶なために、フォトリソグラフィプロセスを繰り返して青、緑、赤色の各発光部を配列させることは非常に困難である。さらに、この方法の欠点としては、有機電界発光素子の発光の色純度が不十分なことも挙げられる。

【0005】もう一つの方法として、白色発光素子からの光をカラーフィルターを用いて青、緑、赤の画素に分けることが考えられる。この方法では、白色発光する有機電界発光素子が必要であるが、従来のテトラフェニルブタジエン誘導体を用いた白色発光素子では発光特性が不十分であった (特開平 4-88079 号公報、特開平 5-94875 号公報参照)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、有機電界発光素子を用いてフルカラーの表示素子を作製するには白色発光をする有機電界発光素子とカラーフィルターの組合せにより達成するのが現実的と考えられるが、白色発光の有機電界発光素子には、

- 1) 発光効率が低く、高輝度が得られない、
  - 2) 青、緑、赤色の各発光強度のバランスがとりにくい、
  - 3) 有機層の結晶化等の劣化により長期の安定性がない、
- 等の問題点が挙げられる。

【0007】上述の理由から、白色発光の有機電界発光素子を用いたフルカラー表示素子は実用化のために多くの問題を抱えているのが実状である。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記実状に鑑み、発光輝度が高く、白色発光の色バランスをとり易く、かつ、長期間に渡って安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機発光層が正孔輸送層側から青色発光層、緑色発光層を順に積層してなるものであり、かつ、緑色発光層は赤色蛍光色素を含有する領域を有することが好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、有機発光層は正孔輸送層側から青色発光層、緑色発光層を順に積層してなり、かつ、緑色発光層は赤色蛍光色素を含有する領域を有することを特徴とする有機電界発光素子に存す

る。

【0010】以下、本発明の有機電界発光素子を図面に従い説明する。図1は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2a、2bは導電層、3は正孔輸送層、4は有機青色発光層、5は有機緑色発光層を各々表す。基板1は、本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン等の透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0011】基板1上には導電層2aが設けられるが、この導電層2aとしては通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性高分子等により構成される。導電層の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多いが、銀等の金属微粒子あるいはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させ、基板上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる( Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年参照)。上記の導電層は異なる物質で積層することも可能である。導電層2aの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は導電層2aは基板1と同一でもよい。

【0012】図1に示した例では、導電層2aは陽極(アノード)として正孔注入の役割を果たすものである。一方、導電層2bは陰極(カソード)として、有機発光層4に電子を注入する役割を果たす。導電層2bとして用いられる材料は、前記導電層2a用の材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。導電層2bの膜厚は通常、導電層2aと同様である。また、図1には示していないが、導電層2bの上にさらに基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層2aと2bの少なくとも一方は透明性の良いことがEL素子としては必要である。このことから、導電層2aと2bの一方は、10~500nmの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0013】導電層2aの上には正孔輸送層3が設けら

れるが、正孔輸送材料としては、導電層2aからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0014】このような正孔輸送化合物としては、例えば、特開昭59-194393号公報、米国特許第4, 175, 960号、米国特許第4, 923, 774号及び米国特許第5, 047, 687号等に記載されている、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、1, 1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル等の芳香族アミン系化合物、特開平2-311591号公報に記載されているヒドラゾン化合物、米国特許第4, 950, 950号公報に記載されているシラザン化合物、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよいし、必要に応じて、各々混合して使用してもよい。上記の化合物以外に、ポリビニルカルバゾールやポリシラン( Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年参照)等の高分子材料が挙げられる。

【0015】上記の有機正孔輸送材料は塗布法あるいは真空蒸着法により前記導電層2a上に積層することにより正孔輸送層3を形成する。塗布の場合は、有機正孔輸送化合物を1種又は2種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤等の添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法等の方法により導電層2a上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0016】真空蒸着法の場合には、通常、有機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-6}$  Torr程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板上に層を形成する。有機正孔輸送層を形成する場合、さらにアクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び／又は金属塩(特開平4-320484号公報参照)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特願平4-106977号参照)、フラレン類(特願平4-144479号参照)を10~3から10重量%の濃度でドーピングして、フリーキャリアとしての正孔を生成させ、低電圧駆動とすることが可能である。

【0017】正孔輸送層3の膜厚は、通常、10～300 nm、好ましくは30～100 nmである。このように薄い膜を一様に形成するためには、真空蒸着法がよく用いられる。正孔輸送層3の材料としては、有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。無機材料に要求される条件は、有機正孔輸送化合物と同じである。

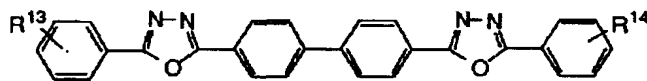
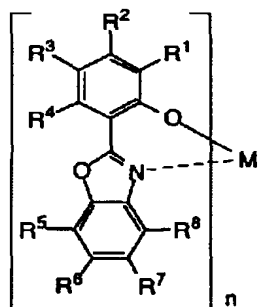
【0018】正孔輸送層3に用いられる無機材料としては、p型水素化非晶質シリコン、p型水素化非晶質炭化シリコン、p型水素化微結晶性炭化シリコン、あるいは、p型硫化亜鉛、p型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送層はCVD法、プラズマCVD法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。無機正孔輸送層の膜厚も有機正孔輸送層と同様に、通常、10～300 nm、好ましくは30～100 nmである。

【0019】正孔輸送層3の上には有機青色発光層4が設けられるが、有機青色発光層4は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔輸送層の方向に輸送することができる化合物より形成される。有機青色発光層4に用いられる化合物としては、導電層2bからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性にすぐれた化合物であることが要求される。また、正孔と電子の再結合の際に青色発光をもたらす役割も求められる。さらに、均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。

【0020】このような条件を満たす材料として、下記一般式で表されるオキサゾール金属錯体（特願平5-127452号参照）；

【0021】

【化1】

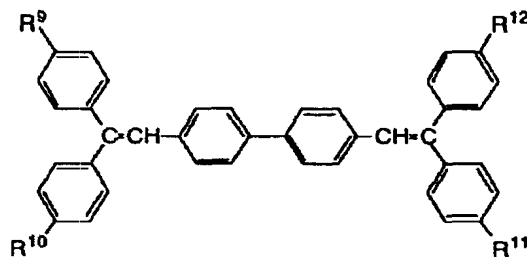


【0026】（式中、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、各々独立に、*t*-ブチル基、シクロヘキシル等のアルキル基、シクロアルキル基等を示す。）

【0022】（式中、 $R^1$ ないし $R^4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、MはBe、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Co、Cu又はNiを示し、*n*は1から3までの整数である。）  
 10 （日本化学会誌、1162頁、1992年；応用物理、62巻、1015頁、1993年参照）；

【0023】

【化2】



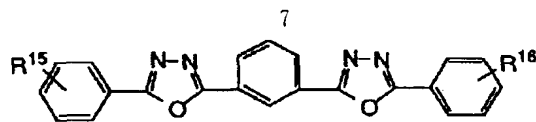
【0024】（式中、 $R^9$ ないし $R^{12}$ は、各々独立に、水素原子、メチル基、*t*-ブチル基等のアルキル基等を示す。）  
 20 （Appl. Phys. Lett., 61巻、2503頁、1992年参照）  
 下記構造式に示すオキサジアゾール誘導体（日本化学会誌、1540頁、1991年参照）；

【0025】

【化3】

【0027】

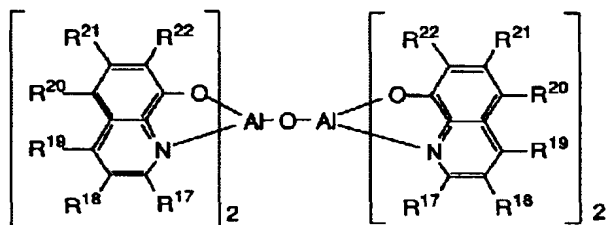
【化4】



【0028】(式中、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、各々独立に、 $t$ -ブチル基、ジメチルアミノ基等のアルキル基、アルキルアミノ基等を示す。)、アゾメチン亜鉛錯体(Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L511頁, 1993年参照)、下記構造式に示すアルミニウム錯体(特開平5-198377号公報、特開平5-214332号公報参照)；

【0029】

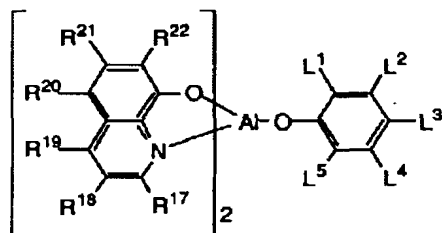
【化5】



【0030】(式中、 $R^{17}$ ないし $R^{19}$ は、各々独立に、水素原子、メチル基等のアルキル基、 $R^{20}$ ないし $R^{22}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\alpha$ -ハロアルキル基、 $\alpha$ -ハロアルコキシ基、アミド基、カルボニル基、スルフォニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基等を示す。)、

【0031】

【化6】



【0032】(式中、 $L^1$ ないし $L^5$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~12の炭化水素基を示し、 $L^1$ と $L^2$ 、 $L^1$ と $L^3$ は互いに結合して芳香環を形成していてもよい。)等が挙げられる。有機青色発光層4の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0033】有機発光層も有機正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。上記青色発光層の発光効率を向上させるとともに発光スペクトルを青色用カラーフィルターに整合させる目的で、上記の青色発光材料をホスト材料として、高い蛍光の量子収率を有する青色蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年参照)も有効である。ドーピングする青色蛍光色素としては、アントラセン、ペリレン、コロネン、ベンゾピレン、ベンゾクリセン、ベンゾアントラセン、ベンゾ

8

ナフタセン、ピセン、ペンタフェン、ヘキサセン、アントンスレン等の縮合芳香族環化合物、クマリン440(7-アミノ-4-メチルクマリン)、クマリン2(4,6-ジメチル-7-エチルクマリン)、クマリン339、クマリン47(7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン)、クマリン466(7-ジエチルアミノクマリン)、クマリン138(7-ジメチルアミノシクロペンタ[c]クマリン)、クマリン4(7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン)、クマリン480(2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ<9,9a,1-gh>クマリン)等のクマリン化合物、アクリドン、4,4'-ビス(x,y-ジシアノスチリル)ビフェニル、テトラフェニルブタジエン、7-ジメチルアミノ-1-メチル-4-トリフルオロメチルキノロン等のキノロン-2化合物、7-ジメチルアミノ-1-メチル-4-トリフルオロメチル-8-アザキノロン等のアザキノロン化合物、1,4-ビス{4-[5-(4-ビフェニル)-2-オキサゾリル]スチリル}ベンゼン等のスチリルベンゼン化合物、1,3-ジフェニルイソベンゾフラン等のベンゾフラン化合物、1,5-ジフェニル-3-スチリル-2-ピラゾリン等のピラゾリン化合物、2-アミノ-6,7-ジメチル-3,4-ジヒドロプテリジン-4-オン等のプテリジン化合物が挙げられる。これらの青色蛍光色素が前記ホスト材料にドーピングされる量は $10^{-3}$ ~10モル%の範囲が好ましい。

【0034】有機青色発光層4の上には有機緑色発光層5が設けられる。有機緑色発光層5に用いられる化合物としては、有機青色発光層に用いられる材料と同様に、導電層2bからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。また、正孔と電子の再結合の際に緑色発光をもたらす役割も求められる。さらに、均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。

【0035】有機緑色発光層の材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体(特開昭59-194393号公報、Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L514頁, 1993年参照)、ナフタリイミド誘導体(J. Electrochem. Soc., 139巻, 3610頁, 1992年)、チアジアゾロピリジン誘導体(特開平3-37292号公報参照)、ピロロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報参照)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報参照)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよいし、必要に応じて、各々、混合して使用してもよい。

【0036】有機緑色発光層4の膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100nmである。有機緑色発光層も有機正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。上記の有機緑色発光層には、600nm以上の波長で発光する高い量子収率を有する赤色蛍光色素を、部分的に又は層全体にドーブして、赤色用フィルターに整合させることが必要である。この目的のために用いられる赤色蛍光色素としてはクマリン色素、縮合芳香族環色素、メロシアニン色素、フタロシアニン色素、キサンチン色素、アクリジン色素、アジン色素等が挙げられるが、好ましくは、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)、フェノキサゾン9、フェノキサゾン660等が挙げられる。これらの赤色蛍光色素を上記緑色発光層に部分的にドーブする方法としては、図2に示すように導電層2bと接した領域5bにドーブしたり、図3に示すように、青色発光層4と接する領域5cにドーブしたり、図4に示すように緑色発光層の内側の領域5fにドーブすることが考えられる。これらの赤色蛍光色素が前記宿主材料にドーブされる量は $10^{-3}$ ～10モル%の範囲が好ましい。

【0037】上記緑色発光層の発光効率を向上させるとともに発光スペクトルを緑色用カラーフィルターに整合させる目的で、上記の緑色発光材料を宿主材料として、高い蛍光の量子収率を有する緑色蛍光色素をドーブすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年参照)も有効である。この場合、緑色蛍光色素がドーブされる領域は、前述の赤色色素がドーブされていない領域であることが好ましい。ドーブする緑色蛍光色素としては、3-(2'-ベンジミダゾリル)-7-N、N-ジエチルアミノクマリン(クマリン535)、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン540)、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジノ<9, 9a, 1-g h>クマリン(クマリン540A)、3-(5-クロロ-2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン34)、4-トリフルオロメチル-ペリジノ[3, 2-g]クマリン(クマリン340)、N-エチル-4-トリフルオロメチル-ペリジノ[3, 2-g]クマリン(クマリン355)、N-メチル-4-トリフルオロメチル-

ペリジノ[2, 3-h]クマリン、9-シアノ-1, 2, 4, 5-3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-1-ベンゾピラノ[9, 9a1-g h]キノリジノ-10-オン(クマリン337)等のクマリン化合物、2, 7-ジクロロフルオレセン等のキサンチン色素、テトラセン、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの緑色蛍光色素が上記宿主材料にドーブされる量は $10^{-3}$ ～10モル%の範囲が好ましい。

【0038】本発明においては、前述のように有機発光層が正孔輸送層側から青色発光層、緑色発光層の順番に積層されており、かつ、前記緑色発光層が赤色蛍光色素を含有する領域を有することから青色、緑色、赤色の各発光を効率よく行わせることができると同時に、青、緑、赤の各発光強度を調整して白色光のバランスを調整することもできる。さらには有機薄膜の上記の層構成により、結晶化等に対して安定化であり長期間安定した発光特性をもたらす。

【0039】本発明の有機電界発光素子の構造としては、以下に示すような層構成のものが挙げられる。

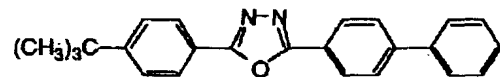
【0040】

【表1】陽極/正孔輸送層/有機青色発光層/有機緑色発光層/陰極  
陽極/正孔輸送層/有機青色発光層/有機緑色発光層/電子輸送層/陰極  
陽極/正孔輸送層/有機青色発光層/有機緑色発光層/界面層/陰極  
陽極/正孔輸送層/有機青色発光層/有機緑色発光層/電子輸送層/界面層/陰極

上記の層構成において、電子輸送層は素子の効率をさらに向上するためのものであり、有機発光層の上に積層される。この電子輸送層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、例えば、

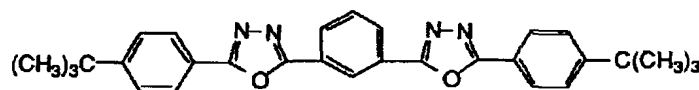
【0041】

【化7】



【0042】

【化8】



【0043】等のオキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年参照)やそれらをPMMA等の樹脂に分散した系(Appl. Phys. Lett., 61

巻, 2793頁, 1992年参照)、又はn型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層の膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100nmである。

【0044】また、同じく、上記の層構成において、界

面層は陰極と有機層とのコンタクトを向上させるためのものであり、芳香族ジアミン化合物（特願平 5 - 4 8 0 7 5 号参照）、キナクリドン化合物（特願平 5 - 1 1 6 2 0 4 号参照）、ナフタセン誘導体（特願平 5 - 1 1 6 2 0 5 号参照）、有機シリコン化合物（特願平 5 - 1 1 6 2 0 6 号参照）、有機リン化合物（特願平 5 - 1 1 6 2 0 7 号参照）等が挙げられる。

【0045】界面層の膜厚は、通常、2 ~ 1 0 0 nm、好ましくは 5 ~ 3 0 nm である。界面層を設ける代わりに、有機発光層及び電子輸送層の陰極界面近傍に上記界面層材料を 5 0 モル % 以上含む領域を設けてもよい。尚、図 1 とは逆の構造、即ち、基板上に導電層 2 b、有機発光層 4、正孔輸送層 3、導電層 2 a の順に積層することも可能であり、前述したように少なくとも一方が透明性の高い 2 枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図 2 ~ 図 4 とは逆の構造に積層することも可能である。

【0046】本発明の白色発光をする有機電界発光素子を用いて、フルカラーの表示素子を作製するには青、緑、赤の各色に対応した光透過特性を有するカラーフィルターを設ける。表示素子としての色の再現範囲や色純度はこのカラーフィルターの特性で決まる。カラーフィルターのパターンとしてはストライプ、モザイクの両パターンがあるが、どちらのパターンでも、カラーフィルターを備えたフルカラー表示の有機電界発光素子の構造は図 5 に示すようなものとなる。

【0047】図 5 に示した素子構造において、各カラーフィルター 1 2、1 3、1 4 はガラス基板 1 1 と陽極である透明導電電極 1 6（インジウム・スズ酸化物、以下、ITO と略す）との間に形成される。有機電界発光素子からの白色発光は ITO を透過後、各カラーフィルター 1 2、1 3、1 4 を通して RGB のパターンで発光する。カラーフィルターの方式としては、染色、顔料分散、電着、印刷等があるが、耐熱性から考えると顔料分散型が好ましい。また、無機系の干渉フィルターでもかまわない。ブラックマトリクス 1 5 としてはカーボンを分散したポリイミドや、酸化クロム等が挙げられる。ブラックマトリクスを設けることにより優れたコントラストを備えた表示品質が達成される。RGB に対応する発光部の駆動電圧を制御したり、各発光面積を変えることで、白色発光の色バランスをとることが可能である。

【0048】上記のカラーフィルターを備えたフルカラー表示の有機電界発光素子の駆動方法には、単純マトリクス駆動とアクティブ・マトリクス駆動がある。単純マトリクス駆動においては、素子構造は図 5 に示したものとなる。大容量の表示目的にはアクティブ・マトリクス駆動が必要となり、各カラーフィルターに対応して、薄膜トランジスタとキャパシタとからなるアクティブ・マトリクス回路が必要となり、この場合、アクティブ・マトリクス回路はカラーフィルター及び有機電界発光素子

と同一基板上に形成される。

【0049】本発明の有機電界発光パネルは、XY のマトリクスに配置された有機電界発光素子からなる画素に対して、X 方向に 1 ラインずつ選択し、Y 方向の電極から各画素の表示信号を与え、X 方向の選択信号は 1 ラインずつ操作され、一巡して全画面を表示する方式である。このパネルにおいては、各画素の回路上にメモリ機能をもたせるようにする。なぜなら液晶の場合とは異なり、選択時（ある画素の走査電極が ON となり、表示信号が与えられている状態）のみに電流を流しただけでは、選択された瞬間だけ画素が発光することになり、画面全体として連続した表示はできないからである。そこで回路上に選択時から画面を一巡して次の選択時までの間、表示状態を維持するためのメモリが必要となる。そして、電流駆動が可能な回路とする。具体的には、液晶用の駆動回路と比較して、通常、素子に流れる電流密度は 1 0 0 0 倍以上となる。

【0050】以上が基本的な回路の機能であるが、さらに表示パネルとしてコントラストが十分に大きいこと、画面の開口率が大きいこと、クロストークがないこと等がさらに考慮される。図 6 に一発光部分の薄膜トランジスタ（TFT）とコンデンサとからなるアクティブ・マトリクス駆動回路を示す。本回路では各画素毎に 2 つの TFT（TFT 1、TFT 2）と 1 つのコンデンサ（C）から構成され、電流駆動とメモリ性を実現している。駆動信号用に 2 つの電極（SCAN 電極、DATA 電極）があり液晶用と類似しているが、その他に電流供給用として COM 電極があり、常に電圧が印加されている点が異なっている。

【0051】以下に素子の動作を説明する。図 6 の回路図上では TFT を FET として表現しているが、TFT は基本的には MOS-FET と類似した構造・動作であり、ゲート電位によりソース・ドレイン電極間のスイッチ動作を行うことができる。駆動のための信号の与え方は、1 ライン毎に選択し、選択されたライン中の各画素毎に ON か OFF かの信号を与える。選択するための電極が SCAN 電極であり、信号を与える電極が DATA 電極である。いま、選択状態即ち SCAN 信号（SCAN 電極の入力信号）が HIGH の時、TFT 1 は ON 状態になり、中間電極 FE の電位は DATA 信号が HIGH なら HIGH に、LOW なら LOW となる。従って、DATA 信号が HIGH なら TFT 2 は ON となり、出力電位（画素電極の電位）は HIGH となる。また、DATA 信号が LOW ならば TFT 2 は OFF となり、出力電位は LOW となる。その後、SCAN 信号が LOW、即ち、非選択状態になった時、TFT 1 は OFF となるが、中間電極 FE の電位はコンデンサ C により保持されて変化せず、DATA 信号が変化しても出力電位の状態は変化しない。出力電位が変化するのは、再びこの画素を含むラインが選択状態、つまり、SCAN 信号が



H I G H になり、以前とは異なった信号が D A T A 電極に与えられた時である。この回路により、電流駆動型であってもアクティブ・マトリクス方式の駆動が可能となる。

【 0 0 5 2 】アクティブ・マトリクス回路に用いられる T F T の材料としては、非晶質シリコン ( a - S i ) 、多結晶シリコン ( p o l y - S i ) 、セレン化カドミウム ( C d S e ) が挙げられる。T F T 構造としては、逆スタガ型と呼ばれるものが好ましく採用される。代表的な例として、逆スタガ型構造の a - S i T F T を図 7 に示す。ガラス基板 2 1 の上に a - S i T F T は形成される。ゲート電極 2 2 としては、M o 、T a 、A l 、C r やそれらの積層膜又は合金等が用いられる。ゲート電極は、通常、電子ビーム蒸着法やスパッタ法により形成される。ゲート絶縁膜 2 3 としては、シリコン窒化膜 ( S i N<sub>x</sub> ) が用いられ、その上に i 型 a - S i 層 2 4 と n<sup>+</sup> 型 a - S i 層 2 5 が積層される。シリコン窒化膜 ( S i N<sub>x</sub> ) 、i 型 a - S i 層及び n<sup>+</sup> 型 a - S i 層は、通常、プラズマ C V D 法により連続して形成される。n<sup>+</sup> 型 a - S i 層 2 5 に窓を形成した後に、ソース及びドレイン電極 2 6 a 、2 6 b を形成する。ソース、ドレイン電極としてはゲート電極と同様の金属が使用される。上記の a - S i T F T においては、ゲート電位により i 型 a - S i 半導体層表面に電荷が誘起され、その電荷の有無によりソース・ドレイン電極間のスイッチ動作を行う。n<sup>+</sup> 型 a - S i は電極への電荷の移動を円滑にするためのコンタクト層である。

【 0 0 5 3 】コンデンサ及び電極交差部は T F T 用の絶縁膜を用い、T F T 作製と同時に形成できる構造とする。コンデンサは定電位の C O M 電極との間で形成されるために、ノイズに強い回路構成となっている。図 8 に有機電界発光素子及び同一基板上に形成されたアクティブ・マトリクス回路例の断面構造を示す。アクティブ・マトリクス回路部分 ( T F T 3 2 及びコンデンサ 3 3 ) は絶縁層 3 6 で被覆される。透明電極である I T O 3 5 はカラーフィルター 3 4 の上に形成されており、その上に有機電界発光素子の有機層の部分 3 7 である正孔輸送層及び有機発光層が積層され、さらに陰極 3 8 が形成される。上記絶縁層 3 6 は T F T のソース/ドレイン電極と陰極間でリーク電流が流れたり、短絡したりすることを防止するために設けられる。上記絶縁層 3 6 に用いられる材料としては、フォトリソグラフィによるパターンニングが可能で十分な絶縁耐圧を有するものが使用可能で、具体例としては、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜等が挙げられ、これらの絶縁膜は C V D 法、プラズマ C V D 法、スパッタ法、蒸着法等により形成することができる。無機材料以外では、感光性樹脂を用いて上記絶縁層を形成することが可能で、この場合は通常のフォトリソをパターンニングする工程だけでよく簡便である。また、この絶縁層の部分にカーボンを含んだポリイミド

等を使用することによりブラックマトリクスとすることも可能である。図 8 に示した例では、これまでに開示されているマトリクス構造におけるような陰極のパターニングが必要でなく、陰極 3 8 と有機層 3 7 の形成は全面一様成膜でよい。従って、有機発光層 3 7 を形成した後に、有機発光層にダメージを与えるフォトリソグラフィプロセスを経ることが避けられ、全体の工程も簡素化される。

【 0 0 5 4 】図 9 に I T O 画素電極とアクティブ・マトリクス部分の平面配置例を示す。フルカラー表示においては、各 I T O 電極とガラス基板との間にカラーフィルターが設けられており、このカラーフィルターの配列はストライプ配列、モザイク配列、デルタ配列等が挙げられる。上記のようなアクティブ・マトリクス駆動の有機電界発光素子においては、R G B に対応する発光部の駆動電圧を制御したり、各発光面積を変えることで、白色発光の色バランスをとることが可能である。

【 0 0 5 5 】本発明においては、有機電界発光素子の有機発光層として青色発光層と緑色発光層を積層し、かつ、緑色発光層に赤色蛍光色素を含有させることにより、安定で高効率の白色発光を可能とし、カラーフィルターと組み合わせることによりフルカラーの表示素子が作製でき、さらに、アクティブ・マトリクス回路と組み合わせることによりアクティブ駆動による高精細かつ大容量フルカラー表示が可能である。

【 0 0 5 6 】

【実施例】次に、本発明を合成例及び実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

#### 実施例 1

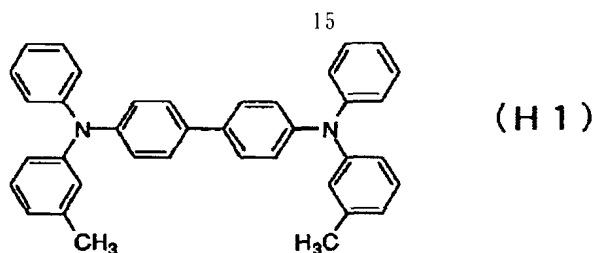
図 2 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【 0 0 5 7 】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物 ( I T O ) 透明導電膜を 1 2 0 n m 堆積したものをアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、U V / オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が  $2 \times 10^{-6}$  T o r r 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【 0 0 5 8 】有機正孔輸送層 3 の材料として、以下に示す N, N' - ジフェニル - N, N' - ( 3 - メチルフェニル ) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン ( H 1 ) をセラミックるつぽに入れ、るつぽの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。

【 0 0 5 9 】

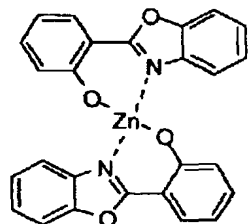
【化 9】



【0060】この時のるつぼの温度は、130～150℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.9 \sim 1.7 \times 10^{-6}$  Torrであり、蒸着速度0.01～0.35 nm/秒で膜厚60 nmの有機正孔輸送層3を得た。次に、有機青色発光層4の材料として以下に示す亜鉛のオキサゾール錯体(E1)を上記有機正孔輸送層3の上に同様に蒸着を行なった。

【0061】

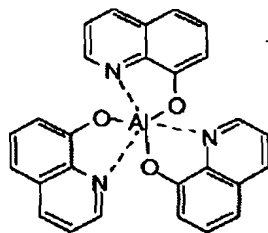
【化10】



【0062】この時のるつぼの温度は200～205℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着速度は0.15～0.25 nm/秒、膜厚は30 nmであった。次に、有機緑色発光層5の材料として以下に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E2)を上記有機青色発光層4の上に同様に蒸着を行なった。

【0063】

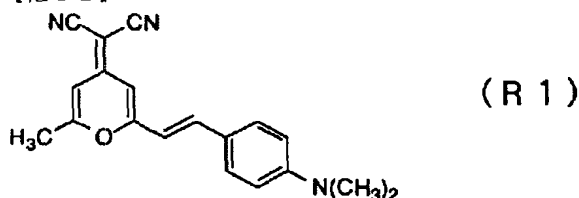
【化11】



【0064】この時のるつぼの温度は260～265℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着速度は0.1～0.18 nm/秒の蒸着条件で膜厚150 nmの有機緑色発光層5aを先ず形成した。次に、上記アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体と同時に、以下に示す赤色蛍光色素、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)(R1)を100～105℃で加熱した別のるつぼから蒸発させ、赤色蛍光色素(R1)がアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E2)に2モル%含まれた発光層5bを形成した。

【0065】

【化12】



【0066】最後に陰極として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚150 nmで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は $4 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は4分30秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:1.5であった。このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加すると、この素子は一様な白色の発光を示した。この素子の発光特性を表-1に、発光スペクトルを図10に各々示す。この発光スペクトルは400～700 nmの広い可視光領域にわたり、上記素子はフルカラーの表示能力を有している。この発光スペクトルから求めたこの素子の色度座標は、 $x=0.335$ ;  $y=0.415$ であった。

【0067】次に、この素子からの白色発光をカラーフィルターを用いて色分解した結果を表-2に示す。使用したカラーフィルターは富士写真フィルム(株)製のSP-9(青用)、SP-10(緑用)、SP-11(赤用)であり、各フィルターの分光特性を図11に示す。フルカラー表示の各色のバランスとしては、青:緑:赤=7.7:65.8:25.6であり、カラーフィルターとの整合性をとることによりフルカラー表示を行うことは全く問題ない。また、図11に示したものよりさらに光透過率の大きいカラーフィルターを使用することで各色の発光輝度はさらに高めることができる。図12に上記素子のCIE色度座標と上記カラーフィルターの座標を示す。理想的な白色発光W( $x=0.333$ ;  $y=0.333$ )に近いことがわかる。上記素子からの白色発光のバランスは駆動電圧に対する依存性がなく、安定な白色発光が得られた。

【0068】実施例2

図4に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例1と同様にして、有機正孔輸送層3及び有機青色発光層4を形成した後に、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E2)を10 nm蒸着して上記有機青色発光層4の上に有機緑色発光層5eを積層した。次に、上記アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E2)と赤色蛍光色素(R1)を実施例1と同様にして同時蒸着して、赤色蛍光色素(R1)がアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E2)に2モル%含まれた発光層5eを膜厚10 nmで形成した。こ

の後、再び、アルミウニムの 8-ヒドロキシキノリン錯体 (E 2) からなる有機緑色発光層 5 g を膜厚 10 nm で蒸着した。最後に陰極として、マグネシウムと銀の合金電極を 2 元同時蒸着法によって膜厚 150 nm で蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は  $4 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は 4 分 30 秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は 10 : 1.5 であった。

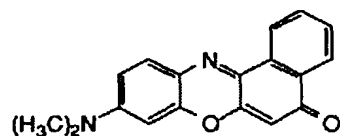
【0069】このようにして作製した素子の発光特性を表-1 に示す。CIE 色度座標は、 $x = 0.259$ ;  $y = 0.318$  であり (図 12)、この素子からの白色発光を実施例 1 と同様にしてカラーフィルターを用いて色分解した結果を表-2 に示す。

#### 実施例 3

赤色蛍光色素 (R 2) として、以下に示すフェノキサゾン 660 (R 2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして図 2 に示す構造の有機電界発光素子を作製した。

【0070】

【化 13】



(R 2)

【0071】この素子の発光特性を表-1 に示す。CIE 色度座標は、 $x = 0.297$ ;  $y = 0.318$  であり (図 12)、この素子からの白色発光を実施例 1 と同様にしてカラーフィルターを用いて色分解した結果を表-2 に各々示す。

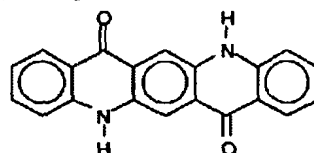
#### 実施例 4

有機緑色発光層 5 a に、以下に示す緑色蛍光色素、キナクリドン (G 1) を 0.4 モル% 含有させたこと以外は

実施例 1 と同様にして図 2 に示す有機電界発光素子を作製した。

【0072】

【化 14】



(G 1)

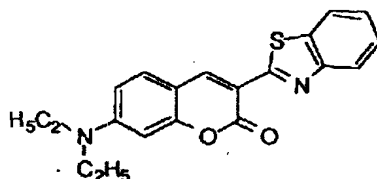
【0073】この素子の発光特性を表-1 に、色分解特性を表-2 に各々示す。

#### 実施例 5

有機緑色発光層 5 a に、以下に示す緑色蛍光色素、クマリン 540 (G 1) を 1.2 モル% 含有させたこと以外は実施例 1 と同様にして図 2 に示す有機電界発光素子を作製した。

【0074】

【化 15】



(G 2)

【0075】この素子の発光特性を表-1 に、色分解特性を表-2 に各々示す。以上に示した実施例 1 ~ 実施例 5 から明らかなように、有機青色発光層、有機緑色発光層の各膜厚、及び、各層に含有される緑色蛍光色素、赤色蛍光色素の量を制御することによりフルカラー表示能力のある白色発光素子を作製することが可能である。

【0076】

【表 2】

表-1

素子	最大輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	V <sub>100</sub> [V]	発光効率 [lm/W]	L/J [cd/A]
実施例 1	2100	9	0.27	0.83
実施例 2	630	13	0.06	0.25
実施例 3	700	13	0.05	0.28
実施例 4	2650	10	0.28	1.05
実施例 5	3860	9	0.46	1.51

V<sub>100</sub>: 輝度が 100 [cd/m<sup>2</sup>] となる電圧

発光効率: 実用輝度 (100 cd/m<sup>2</sup>) での値

L/J: 輝度-電流密度特性を直線で近似した時の傾きで、量子効率に対応した量

【0077】

【表 3】

表 - 2

素子	測定電圧 [V]	白色輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	色分解輝度[cd/m <sup>2</sup> ]		
			B	G	R
実施例 1	12	770	7.3	164	45
実施例 2	14	320	6.3	67	16
実施例 3	17	300	4.0	65	18
実施例 4	12	380	1.9	85	20
実施例 5	12	790	4.4	200	42

【0078】実施例 6

実施例 1 で作製した素子の作製直後及び真空中で保存した後の発光特性の結果を表 - 3 に示す。駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率の低下もなく、安定した素

10 子の保存安定性が得られた。

【0079】

【表 4】

表 - 3

保存時間 [日]	最大輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	V <sub>100</sub> [V]	発光効率 [lm/W]	L/J [cd/A]
0	2100	9	0.27	0.83
14	2210	10	0.28	0.91
28	2170	10	0.29	0.88
61	2220	11	0.33	0.97

【0080】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、陽極（アノード）、正孔輸送層、有機発光層、陰極（カソード）が基板上に順次設けられ、しかも、有機発光層が特定の化合物を使用した層構成を有するため、両導電層を電極として電圧を印加した場合、長期間安定した白色発光特性を得ることができる。従って、本発明の有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えば O A コンピュータ用や壁掛けテレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の一実施例を示した模式断面図。

【図 2】本発明の有機電界発光素子の他の実施例を示した模式断面図。

【図 3】本発明の有機電界発光素子のその他の実施例を示した模式断面図。

【図 4】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図 5】本発明の有機電界発光素子を用いたフルカラー表示素子の一例を示した模式断面図。

【図 6】本発明の有機電界発光素子駆動用のアクティブ・マトリクス回路図。

【図 7】本発明の有機電界発光素子の駆動回路に用いられる TFT 構造の例。

【図 8】本発明のアクティブ・マトリクス回路を備えた

有機電界発光素子の例を示した模式断面図。

【図 9】本発明の有機電界発光素子の TFT 駆動回路平面図。

【図 10】本発明の有機電界発光素子の発光スペクトル例。

【図 11】実施例で使用したカラフィルタ分光特性。

【図 12】本発明の有機電界発光素子の発光の C I E 色度座標図。

【符号の説明】

1 基板

2 a、2 b 導電層

3 正孔輸送層

4 有機青色発光層

5 有機緑色発光層

5 a、5 d 赤色蛍光色素がドーピングされていない有機緑色発光層

5 b、5 c、5 f 赤色蛍光色素がドーピングされた有機緑色発光層

1 1、2 1、3 1 ガラス基板

1 2 青色のカラーフィルタ

1 3 緑色のカラーフィルタ

1 4 赤色のカラーフィルタ

1 5 ブラックマトリクス

1 6、3 5 ITO（陽極）

1 7 有機電界発光層

1 8、3 8 陰極

2 2 TFT のゲート電極

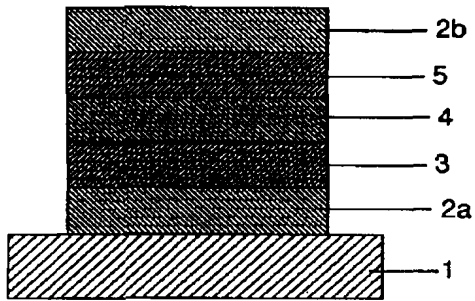
2 3 SiN、絶縁膜

2 4 i 層 a-Si

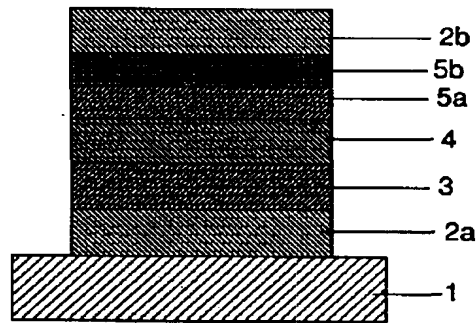
25 n' 層 a-Si  
 26a ソース電極  
 26b ドレイン電極  
 32 TFT

33 蓄積用コンデンサ  
 34 カラーフィルター  
 36 アクティブ・マトリクス回路保護用の絶縁層  
 37 正孔輸送層及び有機発光層

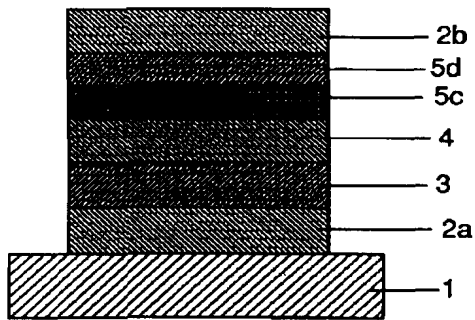
【図 1】



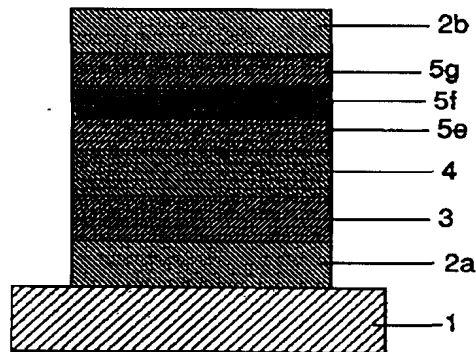
【図 2】



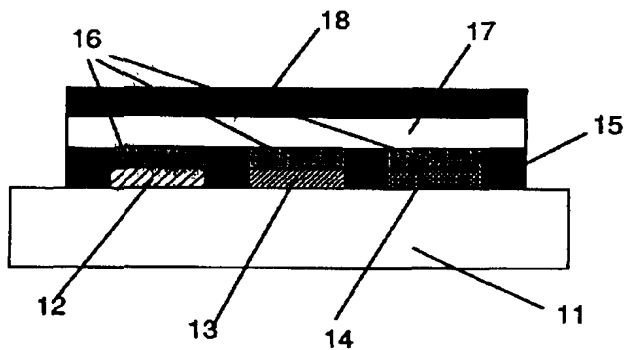
【図 3】



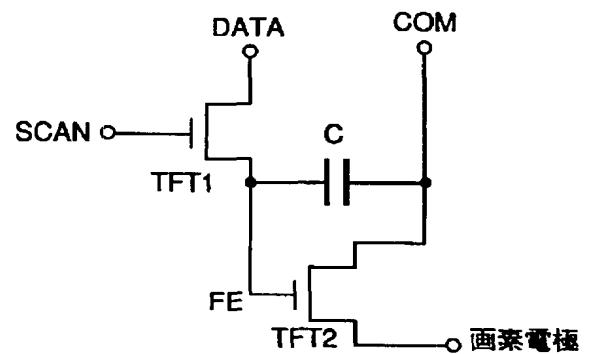
【図 4】



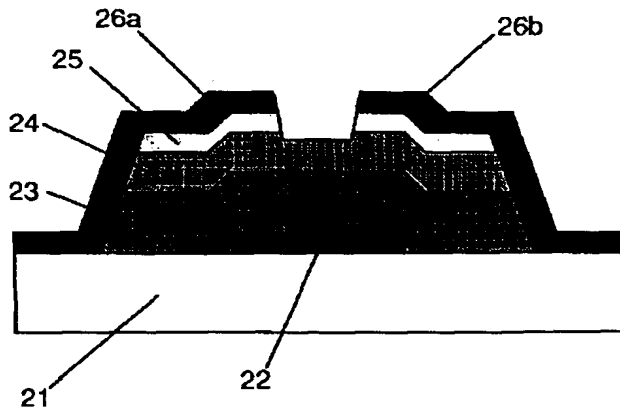
【図 5】



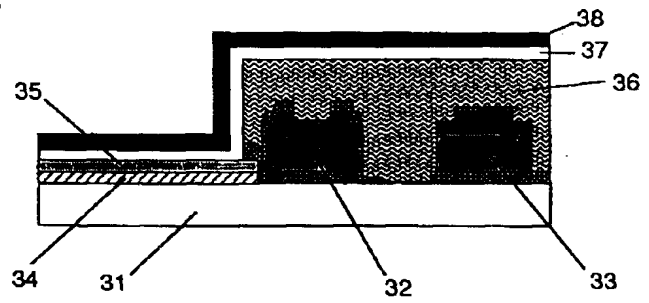
【図 6】



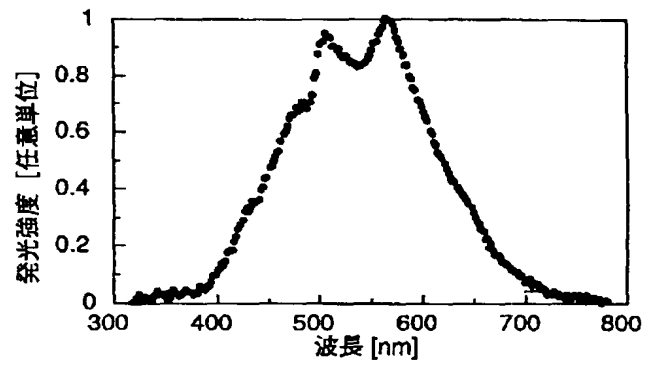
【図7】



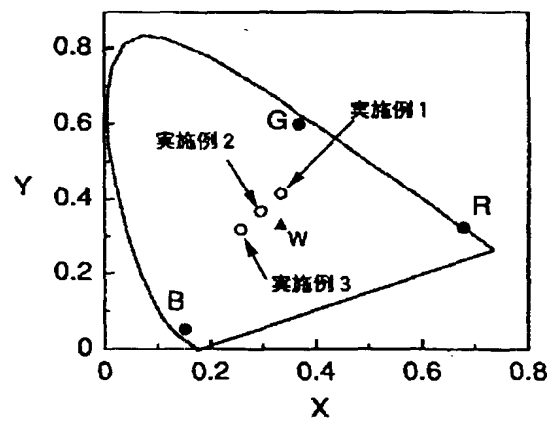
【図8】



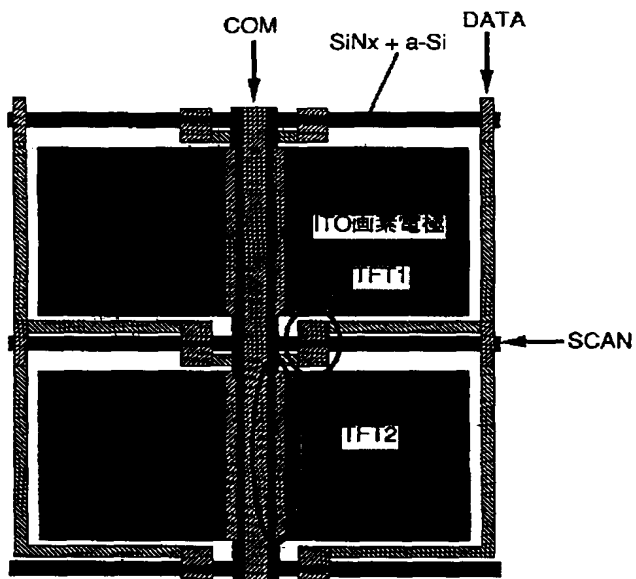
【図10】



【図12】



【図9】



【図11】

